

УДК 544.653.23.:546.62-31

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКОЙ АРСЕНАЗО I: 1. КИНЕТИКА АНОДИРОВАНИЯ, ОБЪЕМНЫЙ РОСТ, РАСТВОРЕНИЕ И МЕЗОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА

Г.Х. КНЁРНШИЛЬД\*, А.А. ПОЗНЯК, В.А. ПОЛУБОК

\*Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Paulo Gama, 110, Bairro Farroupilha, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, República Federativa do Brasil

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 15 июня 2012

Проведено гальваностатическое формирование анодного оксида алюминия в малоновой кислоте с комплексообразующей добавкой арсеназо I и без нее. Изучены кинетика формирования оксида, растворение алюминия в процессе анодирования, объемный рост анодного оксида алюминия и его мезопористая структура.

*Ключевые слова:* пористый анодный оксид алюминия, малоновая кислота, арсеназо I, кинетика формирования, ток растворения, объемный рост, мезопористая структура.

### Введение

Интерес к анодному оксиду алюминия (АОА), формируемому электрохимическим анодированием и известному уже более 100 лет, не угасает в связи с исключительными перспективами использования этого материала в различных областях науки и техники: приборостроении, электронике и оптике, микро- и нанoeлектронике и интегральной оптике [1–4]. Относительно новым является, например, применение мембран из пористого АОА для ультра- и нанофильтрации технологических газов и жидкостей и разделения биологических субстанций. Пористый АОА применяется также в аналитической химии [5], при изготовлении катализаторов для химического синтеза. Этот материал обладает высокими электрофизическими, механическими, термическими и уникальными оптическими и морфологическими свойствами, а также возможностью их целенаправленного и воспроизводимого варьирования в процессе формирования [6–9].

Данная работа посвящена всестороннему исследованию особенностей процесса электрохимического анодирования алюминия в кислотном электролите в присутствии органического комплексообразователя (рис. 1) – динатриевой соли 3-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислоты (арсеназо I), образующего весьма устойчивое водорастворимое хелатное комплексное соединение с алюминием [10], на процесс анодирования алюминия, а также рассмотрению строения получаемого АОА.

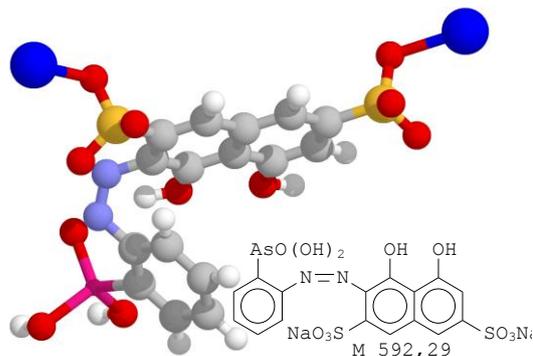


Рис.1. Структурная формула арсеназо I

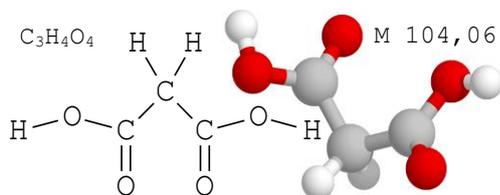


Рис. 2. Структурная формула МК

## Методика

В качестве образцов использовали алюминиевую фольгу толщиной 10,5 мкм (99,99 %). Во избежание менискового эффекта, приконтактную область защищали барьерным АОА, формируемым в 1 % растворе лимонной кислоты при напряжении 290 В. Электролит анодирования – 0,6 М водный раствор малоновой кислоты (МК), структурная формула показана на рис. 2; концентрация арсеназо I составляла  $4,0 \times 10^{-3} - 4,0 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$ . Проводили также анодирование в чистой МК указанной концентрации. Для получения электролитов с точно заданной концентрацией добавки были приготовлены растворы чистой 0,6 М МК и такой же раствор, но содержащий арсеназо I в максимальной концентрации ( $4,0 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$ ). Электролиты с промежуточной концентрацией добавки получали путем смешения точно отмеренных объемов обоих растворов. Температуру электролита в процессе анодирования поддерживали на уровне  $290 \pm 1 \text{ К}$ . Электрохимическое окисление осуществляли в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока  $2,0 - 500,0 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$  (анодирование в растворе чистой МК) и при трех плотностях тока: 15,0, 100 и  $200 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$  при анодировании в МК с добавкой; в ходе анодирования регистрировали зависимость напряжения от времени (кинетику анодирования). Все процессы анодного окисления осуществляли с помощью потенциостата П-5827 М. Для регистрации кинетик (временных зависимостей анодного напряжения  $U_a$ ) служил цифровой вольтметр В7-54/2, соединенный с компьютером GPIB-интерфейсом посредством многофункциональной PCI карты фирмы National Instruments. Программное обеспечение позволяло регистрировать значения напряжения с временным интервалом в 1 с. Силу тока контролировали с помощью вольтметра универсального цифрового В7-21.

Для исследования растворения алюминия во время его электрохимического анодного окисления пробы электролита по окончании процесса анализировали на содержание иона  $Al^{3+}$  на атомно-эмиссионном спектрофотометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Phtrepid II XDL, определяя концентрацию растворенного алюминия по интенсивности эмиссии на длинах волн 394,4 и 396,1 нм. Исходя из концентрации алюминия  $C_{Al}$ , объема электролита  $V_s$  и площади проанодированной поверхности  $S_{Ox}$ , рассчитывали количество металла, перешедшего в раствор с единицы площади АОА (удельную массу растворенного алюминия)  $m_s$ , по следующей формуле: 
$$m_s = \frac{C_{Al} \cdot V_s}{S_{Ox}}$$

Ток растворения рассчитывали как количество электричества  $q_s$ ,  $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$ , перешедшего с ионами  $Al^{3+}$  в раствор в течение времени анодирования  $\tau$ , с, т. е. фактически определяли значение среднего тока растворения алюминия  $j_s$ ,  $\text{мА} \times \text{см}^{-2}$ . Для этого значение удельной массы растворенного алюминия сначала пересчитывали в «кажущийся» заряд, перешедший с  $1 \text{ см}^2$  анодируемой поверхности в электролит в ходе анодирования в виде ионов  $Al^{3+}$

$$q_s = \frac{z \times F \times m_s \times 10^{-6}}{M_{Al}}, \text{ где } q_s - \text{удельный заряд, перешедший с ионами } Al^{3+} \text{ с поверхности АОА}$$

в электролит;  $z$  – число элементарных зарядов, соответствующих превращению одной частицы вещества (для рассматриваемого случая равно 3);  $F$  – постоянная Фарадея, равная  $96484,56 \text{ Кл} \times \text{моль}^{-1}$ ;  $m_s$  – удельная масса растворенного алюминия,  $\text{мкг} \times \text{см}^{-2}$ ;  $M_{Al}$  – молярная масса алюминия, равная  $26,98154 \text{ г}$ ; а затем рассчитывали уже среднюю плотность тока растворения, фактически равную, с точностью до множителя, средней скорости растворения алюми-

ния.  $j_s = \frac{q_s \times 10^{-3}}{\tau}$ , где  $j_s$  – плотность тока растворения,  $\text{мА} \times \text{см}^{-2}$ ;  $q_s$  – удельный заряд, перешедший в ходе анодирования с единицы площади поверхности алюминия,  $\text{Кл} \times \text{см}^{-2}$ ;  $\tau$  – продолжительность анодирования, с.

Для всех образцов был рассчитан также коэффициент объемного роста АОА  $K_p$ , равный  $K_p = \frac{h_{Ox}}{h_0}$ , где  $h_{Ox}$  – толщина АОА;  $h_0$  – толщина исходного металла.

## Результаты и их обсуждение

Добавка в электролит анодирования комплексообразующего реагента, образующего с ионом  $Al^{3+}$  устойчивые водорастворимые комплексы, приводит к некоторому изменению характера процесса анодирования, выражающемуся в изменении кинетики анодирования (рис. 3), изменению растворения алюминия (рис. 4, *a, б*), существенному росту коэффициента объемного роста  $K_p$  его анодного оксида (рис. 4, *в*) и зависящим от концентрации добавки и плотности анодного тока. Повышение концентрации комплексообразующей растворяющей добавки увеличивает как удельное количество растворенного алюминия (рис. 4, *a*), так и токи растворения (рис. 4, *б*). Любопытно отметить, что значения  $K_p$ , несмотря на существенный выход алюминия в раствор, значительно превышают таковые, характерные для анодного оксида алюминия, сформированного в водных растворах МК без добавок [11, 12], а  $K_p$  достигает максимальных значений именно при низкой плотности анодного тока и при максимальном содержании добавки.

Рассмотрение зависимостей удельной массы растворенного алюминия и плотности тока растворения от концентрации добавки (рис. 4, *a, б*) во взаимосвязи с данными по исследованию кинетических особенностей процесса анодирования (рис. 3) показывает, что при увеличении концентрации арсеназо I происходило сначала некоторое снижение растворения алюминия, затем удельная масса растворенного алюминия несколько снижается, а ток (скорость) растворения алюминия практически не зависит от концентрации комплексообразующей добавки в электролите анодирования, но при дальнейшем увеличении концентрации арсеназо I происходит резкое возрастание тока (скорости) растворения (рис. 4, *б*) при плотностях тока 15,0 и 100  $mA \times cm^{-2}$ . Вероятно, такое же повышение удельной массы растворенного алюминия и тока (скорости) растворения происходило бы и при плотности анодного тока 200  $mA \times cm^{-2}$ , но при концентрациях комплексообразователя несколько выше исследованных. Значения максимального и стационарного напряжений кинетики анодирования (временной зависимости падения напряжения на ячейке) изменяются синхронно с растворением, но увеличение растворения алюминия сопровождается уменьшением падения напряжения на ячейке и наоборот (рис. 3). Следует также отметить, что концентрация комплексообразующей добавки имеет верхний предел, выше которого оксид не формируется, а происходит полное растворение анодно поляризованного образца. Увеличение плотности тока, как видно, приводит к сдвигу порогового значения концентрации добавки в область все более высокого ее содержания в электролите (критические концентрации арсеназо I составляют около 3,7 и 4,0  $г \times дм^{-3}$  для плотностей токов 15,0 и 100  $mA \times cm^{-2}$  соответственно; критическая концентрация комплексообразователя для плотности анодного тока 200  $mA \times cm^{-2}$  нами не достигнута), т. е. пороговая концентрация комплексообразующей добавки, при которой прекращается образование АОА, зависит от плотности тока.

Следует также рассмотреть особенности строения мезопористых пленок АОА, полученных в 0,6 М растворе как чистой МК, так и в присутствии комплексообразователя. С помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-806 получены электронно-микроскопические снимки поверхности АОА, а также поперечных сколов образцов, полученных анодированием в чистой МК при плотностях токов, различающихся на порядок, а именно, при 6,0, 50 и 5,0·10<sup>2</sup>  $mA \times cm^{-2}$  (рис. 5, I, II, III соответственно). Сравнение микрофотографий поверхности, сделанных при различных увеличениях (рис. 5, *a, б*), позволяет сделать вывод о том, что характер расположения устьев пор на поверхности анодного оксида при плотностях анодного тока 6,0 и 50  $mA \times cm^{-2}$  практически не меняется. Они располагаются преимущественно вдоль достаточно ровных параллельных линий, представляющих собой следы проката. Это подтверждают электронно-микроскопические снимки

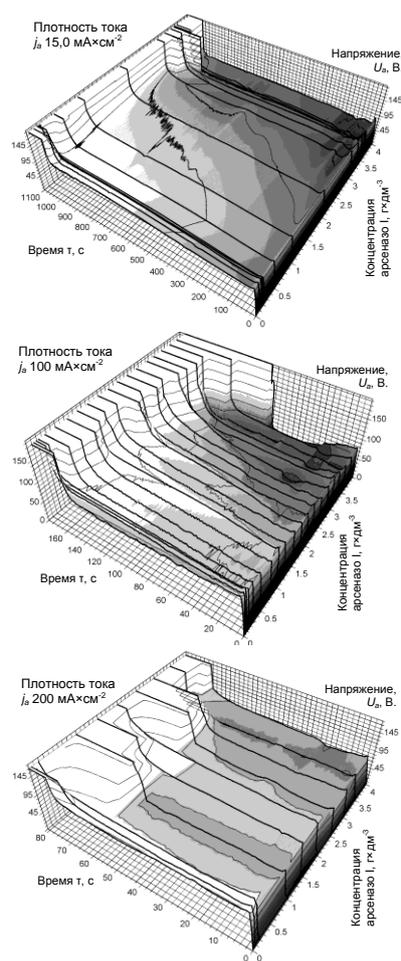


Рис. 3. Влияние концентрации арсеназо I на характер кинетик анодирования в 0,6 М МК

поверхности исходного алюминия, полученные при различных увеличениях, с четко различимыми следами проката, показанные на рис. 6.

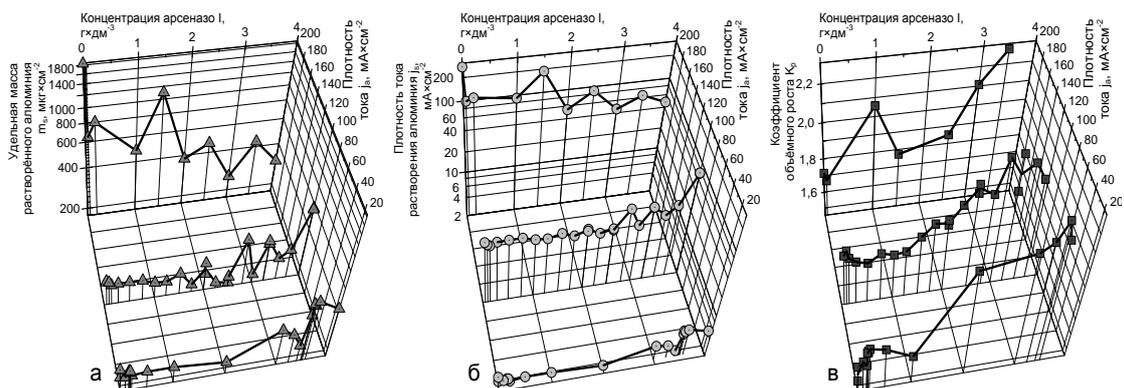


Рис. 4. Зависимость удельной массы растворенного алюминия, плотности тока анодирования и коэффициента объемного роста от плотности анодного тока и концентрации арсеназо I

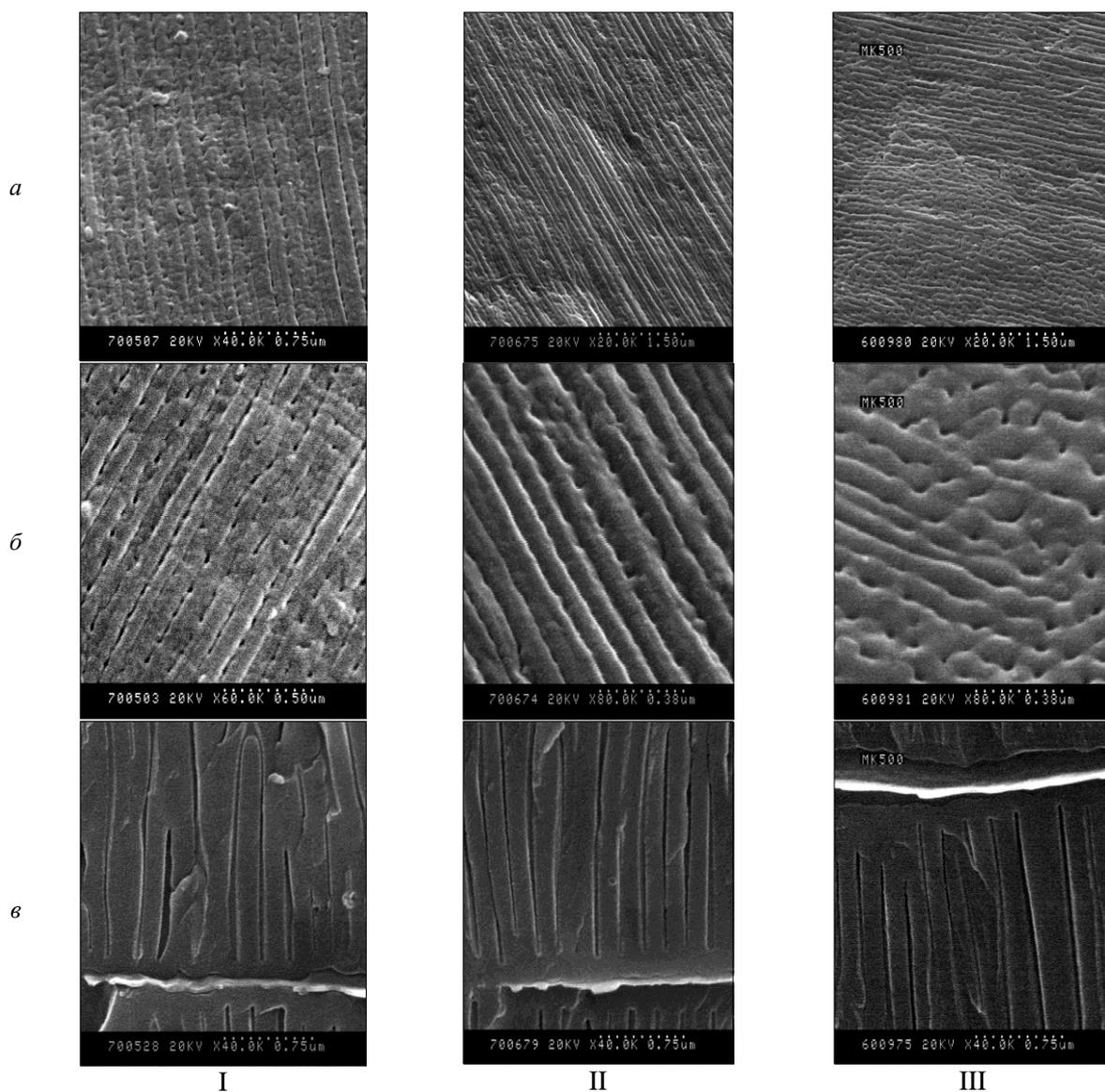


Рис. 5. Микрофотографии поверхности (а) и (б) и сколов образцов АОА (в), полученных в растворе МК без добавки при различных плотностях анодного тока

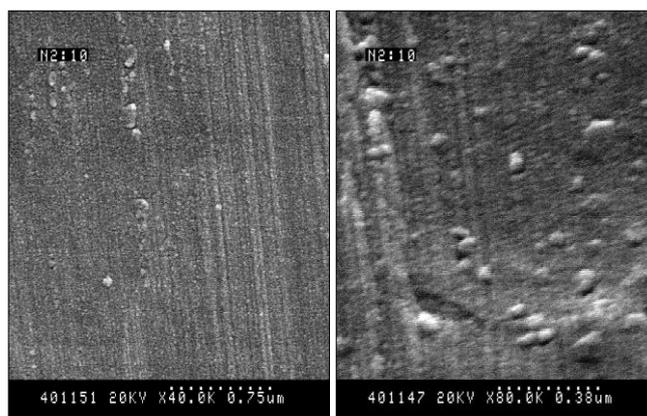


Рис. 6. Микрофотографии поверхности исходной алюминиевой 10,5 мкм фольги, полученные при различных увеличениях

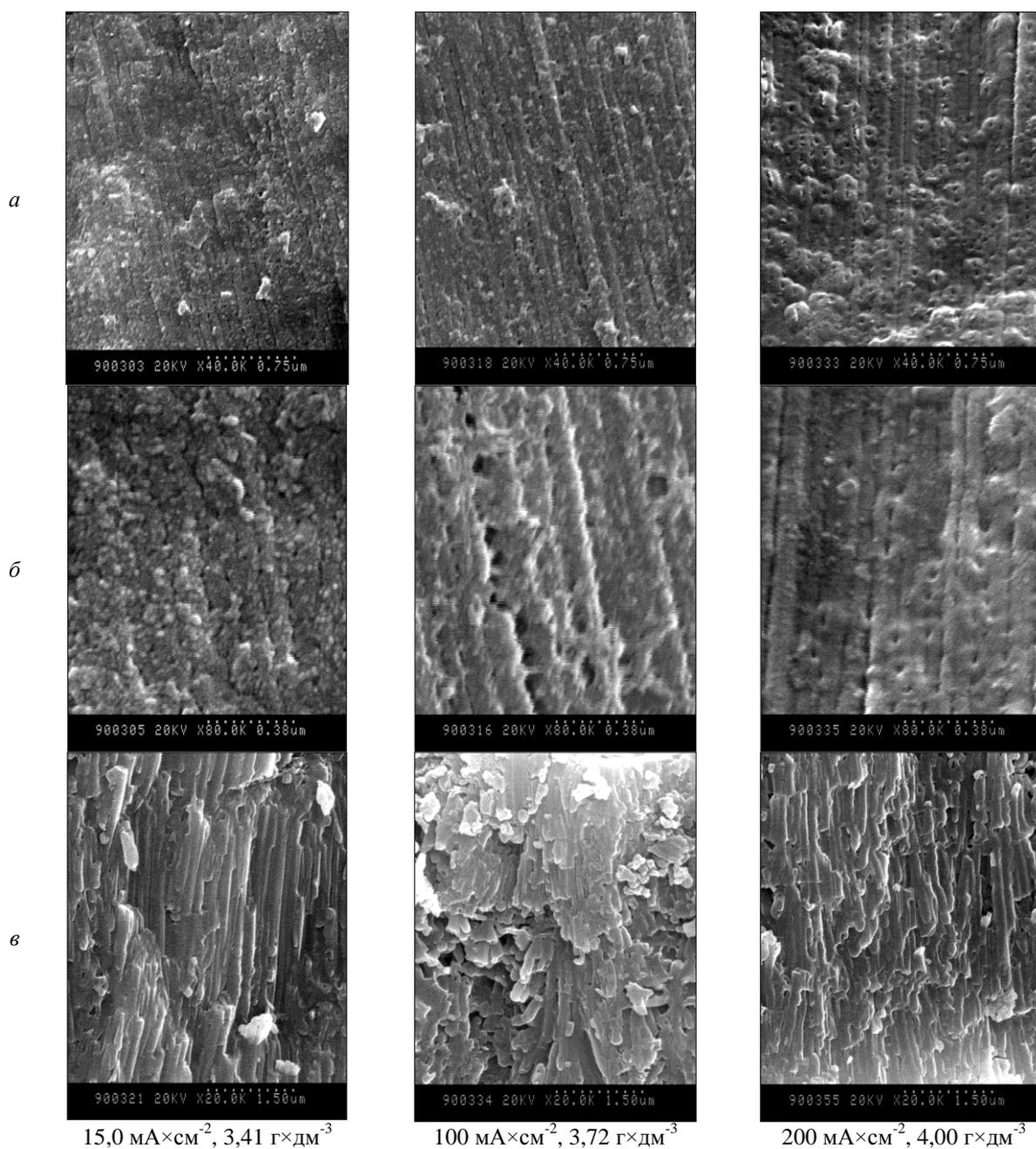
На рис. 7 показаны электронно-микроскопические снимки сколов и поверхностей образцов, сформированных при различных плотностях тока в МК с добавкой арсеназо I. Плотность тока и концентрация добавки указана в подписи к каждой группе микрофотографий. Видно, что мезопористая структура таких образцов отличается от структуры анодного оксида алюминия, полученного в кислотных электролитах, в частности, в растворах малоновой кислоты, но без добавок (рис. 5). Пористая структура в значительной степени разупорядочена, присутствуют области с порами, направленными не нормально к поверхности образца, а под значительным углом; на поверхности оксида присутствуют трещины и следы локального растравливания поверхности, которые должны привести к увеличению шероховатости образца. Предположение об увеличении шероховатости АОА, связанном с концентрацией комплексобразователя, было подтверждено дальнейшими исследованиями. Оказалось, что шероховатость поверхности анодного оксида существенно возрастает при увеличении плотности анодного тока. Так, например, шероховатость ( $R_a$ ) образца АОА, полученного при плотности тока  $15 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  и концентрации добавки  $3,24 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$  составляла  $1,57 \text{ мкм}$ , а при плотности тока  $200 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  и концентрации добавки  $2,5 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$  –  $5,4 \text{ мкм}$ . Измерения шероховатости образцов были проведены с помощью профилометра цифрового модели 296 производства завода «Калибр» (Российская Федерация, Москва) в соответствии с ГОСТ 2789-73 с калибровкой по заводскому стандарту с шероховатостью  $R_a 0,66 \text{ мкм}$ .

Следует отметить, что эта особенность совершенно не характерна для анодирования в чистой МК, а также для всех исследованных электролитов, не содержащих добавок. В исследованных нами чистых электролитах (растворы малоновой [11–13], щавелевой [13] и серной [13, 14] кислот) увеличение плотности тока сопровождается, как правило, ростом  $K_p$ , и только при анодировании в сульфосалициловой кислоте при плотностях тока свыше  $40\text{--}60 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  наблюдается некоторая тенденция к снижению коэффициента объемного роста, как в нашем случае [13, 15]. Заметим также, что в рассматриваемом случае при невысоких концентрациях растворяющей добавки (до  $1,5\text{--}2,0 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$ ), значения  $K_p$  действительно выше для образцов, проанодированных при более высокой плотности тока ( $200 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ ), т. е. наблюдается обычная для чистых электролитов закономерность. Исходя из этого, можно сделать предположение о том, что при низких концентрациях арсеназо I влияние добавки на встраивание примесей из электролита сказывается незначительно; объемный рост происходит так же, как и в чистых электролитах. При увеличении концентрации добавки свыше  $1,5\text{--}2,0 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$  существенную роль в образовании анодного оксида играет не только растворяющая способность комплексобразователя, но и увеличение встраивания углеродсодержащих частиц, например, хелатных комплексов алюминия с арсеназо I. Это предположительно и объясняет необычный рост  $K_p$ , неожиданным образом сопряженный с резким возрастанием растворения алюминия.

Ранее сообщалось о том [11–13, 16, 17], что при повышении плотности анодного тока при проведении процесса электрохимического анодирования некоего критического значения, зависящего от характера анодируемого образца, природы и концентрации электролита, происходит переход в режим, названный нами «горячая точка». При этом кардинально изменяется характер анодного процесса. Фронт анодирования начинает распространяться не перпендикулярно, а параллельно поверхности образца, захватывая одновременно не всю его площадь, а самоконцентрируясь

в пределах некоторого участка поверхности с размерами порядка нескольких мм<sup>2</sup>. При этом остальная поверхность образца перестает анодироваться, а весь анодный ток оказывается сосредоточенным в одном локализованном участке. Этот участок локализации тока, перемещаясь по образцу, оставляет за собой полосу проанодированного на всю толщину алюминия, захватывая новые и новые участки металла, вплоть до полного его прокисления. В месте локализации тока визуально наблюдается искрение и движение перегретого электролита; явление сопровождается характерным потрескиванием.

Для случая анодирования алюминиевой фольги в растворе чистой МК критическая плотность тока составляет примерно 30–40 мА×см<sup>-2</sup> [11–13, 16]. Введение комплексообразующей добавки привело к исчезновению упомянутого феномена во всем исследованном диапазоне ее концентраций и плотностей анодного тока. Это также свидетельствует о том, что небольшие добавки комплексообразующего агента существенно влияют на природу электролита и слой Гельмгольца, приводя к изменению механизма протекающих в процессе анодного окисления реакций.



15,0 мА×см<sup>-2</sup>, 3,41 г×дм<sup>-3</sup>

100 мА×см<sup>-2</sup>, 3,72 г×дм<sup>-3</sup>

200 мА×см<sup>-2</sup>, 4,00 г×дм<sup>-3</sup>

Рис. 7. Микрофотографии поверхности (а) и (б) и сколов образцов АОА (в), полученных в МК+арсеназо I при различных плотностях анодного

## Заключение

Добавка арсеназо I в электролит анодирования, представляющий собой водный 0,6 М раствор малоновой кислоты, приводит к изменению характера процесса анодирования алюминия, выражающемуся в изменении кинетик анодирования, изменению его растворения и существенному росту коэффициента объемного роста его анодного оксида, зависящим от концентрации добавки, а также исчезновению феномена «горящей точки».

Пористый анодный оксид, сформированный в указанном электролите, характеризует заметное разупорядочение мезопористой структуры и увеличение шероховатости поверхности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № X08M-147).

## EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON THE STRUCTURE AND IR SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF POROUS ANODIC ALUMINA

G.H. KNOERNSCHILD, A.A. POZNYAK, V.A. POLUBOK

### Abstract

A formation of anodic alumina in malonic acid containing complexing additives arsezano I and without it, the kinetics of the formation of alumina, mesoporous structure, Pilling-Bedworth ratio and solution study.

### Список литературы

1. *Routkevitch D., Tager A.A., Haruyama J. et al.* // IEEE Transactions on Electron Devices. 1996. Vol. 43, № 10. P. 1646–1657.
2. *Лыньков Л.М., Мухуров Н.И.* Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Мн., 2002.
3. *Peng X., Chen A.* // Nanotechnology. 2004. Vol. 5, № 7. P. 743–748.
4. *Zhang X., Hao Y., Meng G., Zhang L.* // Journal of The Electrochemical Society. 2005. Vol. 152, Iss. 10. P. C664–C668.
5. *Masuda H., Mizuno T., Baba N., Ohmori T.* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1994. Vol. 368. P. 333–336.
6. *Wood G.C.* // Oxides and Oxide Films. Marcell Dekker, Inc. N.Y. 1973. Vol. 2. P. 167–279.
7. *Khanna V.K., Nahar R.K.* // International Journal of Electronics. 1982. Vol. 52, № 6. P. 557–567.
8. *Masuda H., Yamada H., Satoh M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71, № 19. P. 2770–2772.
9. *Masuda H., Asoh H., Watanabe M. et al.* // Advanced Materials. 2001. Vol. 13, № 3. P. 189–192.
10. *Саввин С.В.* Органические реагенты группы Арсеназо III. М., 1971.
11. *Головатая С.В., Мозалев А.М., Позняк А.А.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2005. № 1(19)/5. С. 49–52.
12. *Головатая С.В., Мозалев А.М., Позняк А.А.* // СВЧ-техника и коммуникационные технологии: материалы 16-й Междунар. Крымск. конф., Севастополь, Украина, 11–15 сент. 2006 г.: в 2 т. М. [и др.], 2006. Т. 2. С. 606–607.
13. *Позняк А.А.* Анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе. Мн., 2007.
14. *Головатая С.В., Резванова М.О., Мозалев А.М. и др.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2004. № 2(18)/2. С. 7–9.
15. *Клещенко И.В., Позняк А.А., Резванова М.О.* // СВЧ-техника и коммуникационные технологии: материалы 16-й Межд. Крымск. конф. Севастополь, Украина, 11–15 сентября 2006 г. С. 675–676.
16. *Позняк А.А.* Формирование модифицированного анодного оксида алюминия для светоизлучающих структур: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Мн., 2002.
17. *Мозалев А.М., Мозалева И.И., Позняк А.А.* // Докл. БГУИР. 2006. № 2 (14). С. 127–133.